

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

Generate Collection

Print

L15: Entry 10 of 22

File: EPAB

May 13, 1993

PUB-NO: DE004137022A1

DOCUMENT-IDENTIFIER: DE 4137022 A1

TITLE: Regeneration of sulphuric acid, per:oxo:di:sulphate etching solns. contg. copper - by using a process requiring no interruptions for accumulated copper removal

PUBN-DATE: May 13, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

THIELE, WOLFGANG DR

DE

WILDNER, KNUT DIPL ING

DE

HEINZE, GERD DIPL ING

DE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

EILENBURGER CHEMIE WERK GMBH

DE

APPL-NO: DE04137022

APPL-DATE: November 11, 1991

PRIORITY-DATA: DE04137022A (November 11, 1991)

US-CL-CURRENT: 205/574; 205/742

INT-CL (IPC): C23F 1/46; C23G 1/36; C25B 1/28; C25B 9/00; C25C 1/12

EUR-CL (EPC): C23F001/46; C25B015/08, C25B001/28

ABSTRACT:

The method for regeneration of sulphuric-acid, peroxodisulphate etching solutions containing copper consists of cathodic reduction and precipitation of the bulk of copper in a copper recovery cell, followed by copper precipitation and regeneration of the peroxodisulphate respectively in the cathode and anode spaces of a divided peroxodisulphate regeneration cell. The solution from the copper recovery cell has a residual copper content from 0.05 to 5 g/litre. With optimal adjustment of the regeneration cell, regeneration of the etching solution can be carried out with an energy consumption of 1/7 kWh per kg of sodium peroxodisulphate. The cell operates with bubble-driven catholyte circulation and continuous removal of precipitated residual copper by means of integrated solid/liquid separation stages. USE/ADVANTAGE USE/ADVANTAGE - The process can be used in manufacture of printed circuit boards. It is environment-friendly and does not have to be interrupted for removal of accumulated copper.

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 41 37 022 A 1

21 Aktenzeichen: P 41 37 022.8
22 Anmeldetag: 11. 11. 91
43 Offenlegungstag: 13. 5. 93

51 Int. Cl.⁵:
C 23 G 1/36
C 25 B 1/28
C 25 C 1/12
C 25 B 9/00
C 23 F 1/46
// H05K 3/00, C23F
1/46

DE 41 37 022 A 1

71 Anmelder:
Eilenburger Chemie-Werk GmbH, O-7280 Eilenburg,
DE

72 Erfinder:
Thiele, Wolfgang, Dr.; Wildner, Knut, Dipl.-Ing.;
Heinze, Gerd, Dipl.-Ing., O-7280 Eilenburg, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

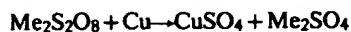
54 Verfahren und Vorrichtung zur Regenerierung schwefelsaurer, kupferhaltiger Peroxodisulfat-Beizlösungen

57 Die Beize von Leiterplatten mittels Peroxodisulfaten und die Entsorgung der anfallenden erschöpften Beizlösungen führen zu Galvanikschlamm und zu einer Aufsalzung der Abwässer. Das neue Verfahren und die neue Vorrichtung sollen eine umweltverträgliche, vollständige Regenerierung der Peroxodisulfat-Beizlösungen ermöglichen.
Die zu regenerierende, in einer Kupferrückgewinnungszelle von der Hauptmenge des Kupfers befreite Beizlösung mit 150 bis 350 g/l Alkalisulfat und 100 bis 300 g/l Schwefelsäure sowie einem Kupferrestgehalt von bis zu 5 g/l wird zunächst durch die Kathodenräume einer Regenerations-Elektrolysezelle geführt, um dann in den Anodenräumen bis zur erforderlichen Peroxodisulfat-Endkonzentration reoxidiert zu werden. Eine an den Recycling-Prozeß optimal angepaßte neue Peroxodisulfat-Regenerationszelle ermöglicht die Regeneration mit einem geringen Elektroenergieverbrauch von 1,7 kWh/kg Natriumperoxodisulfat. Sie arbeitet mit gasblasenbedingtem Katholytumlauf und kontinuierlichem Austrag des abgeschiedenen Restkupfers durch integrierte Fest-Flüssig-Trennstufen.
Verfahren und Vorrichtung ermöglichen eine wirtschaftliche, vollständige Regenerierung von Peroxodisulfat-Beizlösungen, die zur Erzeugung metallisch blanker Kupferoberflächen in der metallverarbeitenden Industrie, besonders der Leiterplattenfertigung, Verwendung finden.

DE 41 37 022 A 1

Beschreibung

Zur Erzeugung metallisch blanker Kupferoberflächen, besonders in der Leiterplattenfertigung, können schwefelsaure Peroxodisulfat-Beizlösungen verwendet werden. Im Ergebnis, des nach der Summenformel



ablaufenden Beizprozesses, wobei Me für Ammonium, Natrium oder auch Kalium steht, entstehen erschöpfte Beizlösungen, die neben den gebildeten Sulfaten des Kupfers und der Alkalimetalle bzw. des Ammoniums auch noch Schwefelsäure und unumgesetzte Peroxodisulfate bzw. die durch Hydrolyse in der schwefelsauren Lösung entstehenden Peroxomonosulfate enthalten. Im Interesse einer kontinuierlichen Prozeßführung und einer ausreichend hohen Ätzhgeschwindigkeit wird dieser Anteil unumgesetzter Peroxosulfate relativ hoch belassen. Während in der Vergangenheit vielfach das leichter zugängliche Ammoniumperoxodisulfat für solche Beiz- und Ätzprozesse eingesetzt wurde, hat sich heute aus Umweltgründen besonders das Natriumperoxodisulfat durchgesetzt. Damit gelingt es, den schwerer zerstörbaren Kupfertetramminkomplex zu vermeiden und auch das Ammoniumion als mögliche toxische Verunreinigung im Abwasser von vornherein auszuschließen.

Gegenwärtig wird zur Entsorgung der erschöpften Beizlösungen eine Kombination von Reduktions-, Neutralisations- und Fällungsverfahrensschritten angewandt. Es entstehen Galvanikschlamm, die als Sondermüll zu deponieren sind, und Abwässer mit einer relativ hohen Salzfracht. Für elektrochemische Regenerationsverfahren gibt es zwar eine Reihe älterer Vorschläge, die sich jedoch bisher im technischen Maßstab nicht durchsetzen konnten.

Als technisch relevant und auch als Ausgangsbasis für die vorliegende Erfindung erwies sich das in der DD-PS 211 129 vorgeschlagene Kreislaufverfahren zum Beizen von Kupfer und Kupferlegierungen. Darin wird ein Kreislaufverfahren vorgeschlagen, bei dem eine Beizlösung, enthaltend 0,15 bis 1,0 mol/l Ammonium- und/oder Natriumperoxodisulfat und 2 bis 4 mol/l Schwefelsäure, bei Temperaturen von 20 bis 50°C eingesetzt wird. Bevorzugt wird in der Beizlösung ein Gemisch von Ammonium- und Natriumperoxodisulfat im Molverhältnis von 1:0,5 bis 1:2 vorgeschlagen. Die erschöpfte Beizlösung soll zunächst in einer ungeteilten Kupferrückgewinnungszelle oder in den Kathodenräumen einer geteilten Peroxodisulfat-Regenerations-Zelle von mindestens 60% des gelösten Kupfers befreit werden, ehe sie in den Anodenräumen der Peroxodisulfat-Regenerations-Zelle unter den für die Peroxodisulfat-Elektrolyse bekannten Bedingungen mit Peroxodisulfat bis zur Ausgangskonzentration angereichert werden.

Dieser Verfahrensweise liegt die wichtige Erkenntnis zugrunde, daß nur nach völliger kathodischer Reduktion der restlichen Peroxosulfate, die ja vorwiegend als Peroxomonosulfate vorliegen, bei der anschließenden anodischen Reoxidation wirtschaftlich vertretbare Ausbeuten erreichbar sind. Das ist auch ein wichtiger Grund dafür, daß frühere Bemühungen zur direkten Reoxidation ohne Zerstörung des restlichen Peroxodisulfats zum Scheitern verurteilt waren. Eine Kritik dieser älteren Verfahren findet sich in der Patentbeschreibung des DD-PS 211 129.

In der Praxis erwies sich dieses Verfahren jedoch als mit folgenden Mängeln behaftet:

Die bevorzugte Verwendung eines Gemisches von Ammonium- und Natriumperoxodisulfat wird aus den bereits angeführten Gründen nicht mehr den heutigen Anforderungen an eine moderne Umwelttechnologie gerecht. Die elektrochemische Regeneration einer von Ammoniumsulfat freien Beizlösung ist zwar nach diesem Verfahren möglich, aber nur mit deutlich niedrigeren Stromausbeuten. Damit ist eine wirtschaftlich interessante Regenerierung solcher Beizlösungen nur bei Einhaltung zusätzlicher Randbedingungen möglich, die in dieser Patentschrift nicht offenbart wurden.

Als Hauptproblem erwies sich jedoch die Restentkupferung in den Kathodenräumen der Peroxodisulfat-Regenerations-Zelle. Bei Verwendung einer in der Patentschrift vorgeschlagenen handelsüblichen Kupfer-Rückgewinnungs-Zelle mit Plattenelektroden ist eine wirtschaftliche Entkupferung mit vertretbarer Raum-Zeitausbeute nur dann möglich, wenn man noch Kupferrestgehalte im Bereich von 2 bis 10 g/l zuläßt. Dann muß aber in Kauf genommen werden, daß das sich unter den Bedingungen der Wasserstoffentwicklung schwammig abscheidende Kupfer schon nach kurzer Betriebszeit die Kathodenkanäle der Peroxodisulfat-Regenerationszelle zuzusetzen droht. Das muß durch die in der DD-PS 211 129 vorgesehene periodische Rückspülung der Kathodenräume mit erschöpfter, noch Peroxosulfate enthaltender Beizlösung, verhindert werden. Da diese Rückspülung mit steigenden Kupfergehalten in immer kürzeren Zeitintervallen erforderlich werden, verringert sich auch die mögliche Kapazitätsauslastung dieser Zellen und das Verfahren wird zunehmend unwirtschaftlicher.

Andererseits ist eine Verringerung des Kupfergehaltes nach Durchlaufen der Kupfer-Rückgewinnungs-Zellen dadurch möglich, daß die Stromdichten und damit die Raum-Zeit-Ausbeuten gesenkt werden, was aber ebenfalls mit einer Verschlechterung der Wirtschaftlichkeit verbunden ist.

Günstiger ist nach dem heutigen Stand der Technik die Verwendung von Elektrolysezellen mit stationären oder bewegten Partikelelektroden, z. B. von Rollschichtkathodenzellen zur Entkupferung. Damit lassen sich auch bei geringeren Kupfer-Restgehalten von unter 1 g/l wesentlich höhere Raum-Zeit-Ausbeuten erreichen. Erst damit ist ein längerer Betrieb der Peroxodisulfat-Regenerations-Zelle zwischen den periodischen Rückspülprozessen möglich geworden, allerdings ebenfalls mit erhöhtem technischen und materiellen Aufwand für diese Vorentkupferungsstufe. Aber auch bei den durch moderne Rückgewinnungszellen mit Partikelelektroden möglichen niedrigeren Kupfergehalten nach der Metallrückgewinnungszelle bleibt der prinzipielle Nachteil des Verfahrens weiter bestehen, daß eine periodische Unterbrechung des Regenerationsprozesses zur Entfernung des sich in den Kathodenräumen anreichernden Kupfers zwingend erforderlich ist.

Die Aufgabe für vorliegende Erfindung bestand deshalb darin, dieses den Stand der Technik repräsentierende Recycling-Beizverfahren an die Erfordernisse der Leiterplattenherstellung unter weitgehender Beseitigung der beschriebenen Mängel anzupassen und dabei den gewachsenen Anforderungen des Umweltschutzes besser Rechnung zu tragen. Außerdem war eine technische Lösung für eine Vorrichtung zu finden, mit der das zu entwickelnde Verfahren zur Regenerierung von Peroxodisulfat-Beizlösungen mit geringem apparativen Aufwand und mit verbesserter Effektivität technisch umsetzbar ist.

Diese technische Aufgabe wurde durch die Erfindung in folgender Weise gelöst:

Die Zusammensetzung der Beizlösung wird so gewählt, daß nach erfolgter Entkupferung in der Kupferrückgewinnungszelle der in die Peroxodisulfat-Regenerations-Zelle einzuspeisende Katholyt eine Ausgangskonzentration von 150 bis 350 g/l Alkalisulfat, 100 bis 300 g/l Schwefelsäure und nur 0,05 bis 5 g/l Restkupfer enthält. Unter Alkalisulfat ist insbesondere das gut lösliche Natriumsulfat zu verstehen. Aber auch ein Gemisch von Natriumsulfat mit bis zu 100 g/l Kaliumsulfat ist erfindungsgemäß vorteilhaft einsetzbar, da die Kaliumionen sowohl die Stromausbeute der Peroxodisulfatbildung, als auch die bei gleicher Peroxodisulfatkonzentration erreichbare Beizrate und die Löslichkeit des im erschöpften Elektrolyten vorliegenden Kupfer-Alkalisulfat-Gemisches günstig beeinflussen. Die Begrenzung auf maximal 100 g/l Kaliumsulfat resultiert aus der geringen Löslichkeit des bei der Regeneration gebildeten Kaliumperoxodisulfats.

Es wurde weiter gefunden, daß es bei Abwesenheit von Ammoniumsulfat unter sonst gleichen Elektrolysebedingungen nur mit einer gegenüber der bekannten Recycling-Technologie deutlich erhöhten Gesamtsulfationenkonzentration möglich ist, vergleichbare, wirtschaftlich interessante Ausbeuten zu erreichen.

Das Problem der Restkupferabscheidung wurde erfindungsgemäß in überraschend einfacher Weise dadurch gelöst, daß der zugeführte Volumenstrom an vorentkupferter Beizlösung in den mindestens 10fach größeren Katholythauptstrom eindosiert wird, der zwischen den Kathodenräumen der Persulfat-Regenerations-Zelle und einer außerhalb der Zelle angeordneten Fest-Flüssig-Trennstufe im Kreislauf geführt wird, wobei innerhalb der aufwärts durchströmten spaltförmigen Kathodenräume eine Strömungsgeschwindigkeit von 0,1 bis 2 m/s und eine Stromdichte von 500 bis 5000, vorzugsweise 1000 bis 2000 A/m² eingehalten wird. Diesen Merkmalen der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß es unter den Bedingungen der Wasserstoffabscheidung in Verbindung mit den hohen Strömungsgeschwindigkeiten und einer Verdünnung des Restkupfergehaltes auf weniger als ein Zehntel durch die Vermischung mit dem umlaufenden, weitgehend entkupferten Katholythauptstrom gelingt, das Kupfer in Pulverform an der Kathode abzuscheiden, die Partikel durch die Wirkung der sich bildenden und ablösenden Gasblasen in Verbindung mit der hohen Strömungsgeschwindigkeit von der Kathodenoberfläche abzutrennen und mit dem Zweiphasengemisch Katholyt-Wasserstoff aus der Zelle kontinuierlich und ohne Unterbrechung des Elektrolyseprozesses auszutragen. Der Katholytumlauf kann in einfacher Weise durch eine entsprechend ausgelegte Umlaufpumpe angetrieben werden. Vorzugsweise wird er aber als "Naturumlauf" durch die fördernde Wirkung der gebildeten Gasblasen selbst angetrieben (Gas-Lift-Prinzip). Dadurch können die Anschaffungs- und Betriebskosten für eine Umlaufpumpe eingespart werden.

In der erfindungsgemäß im Kreislauf anzuordnenden ersten äußeren Fest-Flüssig-Trennstufe gelingt es nach vorheriger Gasabscheidung in einfacher Weise, z. B. durch Sedimentation, Filtration oder andere bekannte Trennverfahren, die Hauptmenge der mitgeführten Kupferpartikel abzuscheiden und aus dem umlaufenden Katholythauptstrom kontinuierlich oder periodisch auszukreisen. Dabei ist keinesfalls eine vollständige Abtrennung erforderlich, ein verbleibender Restgehalt an

Kupferpartikeln kann problemlos mit dem Katholyten im Kreislauf geführt werden.

Dagegen ist eine annähernd vollständige Abscheidung der Kupferpartikel in dem vom Katholythauptstrom zum Übertritt in die Anodenräume abgezweigten Teilstrom unerläßlich, um Stromausbeuteminderungen durch Auflösung des Kupfers im gebildeten Peroxodisulfat zu vermeiden. Dazu dient nach einem weiteren Merkmal der Erfindung eine zweite Fest-Flüssig-Trennstufe, die jedoch nur für diesen wesentlich kleineren Teilstrom, der dem zugeführten Volumenstrom der zu regenerierenden Beizlösung entspricht, ausgelegt zu werden braucht. Die dort abgetrennten Restkupfermengen können in einfacher Weise dem Katholythauptstrom wieder zugeführt werden.

Um ausreichend hohe Stromausbeuten realisieren zu können, werden dem Katholytteilstrom vor Eintritt in die Anodenräume bekannte potentialerhöhende Zusätze zudosiert, beispielsweise Natriumthiocyanat allein oder im Gemisch mit Salzsäure. Die aus den Anodenräumen austretende, mit Peroxodisulfaten bis zur gewünschten Beiz-Ausgangskonzentration angereicherte, Lösung kann beliebig oft wieder zur Beize von Kupferoberflächen eingesetzt werden.

Anhand der Fig. 1, die ein Blockschaltbild des gesamten Recycling-Beizprozesses zeigt, soll das Verfahrensprinzip gemäß vorliegender Erfindung verdeutlicht werden. Aus der Beizwanne 1 gelangt erschöpfte Beizlösung in ein Zwischengefäß 2 und wird von dort mittels einer Dosierpumpe 3 in den eigentlichen Regenerierkreislauf eingespeist. In der Kupfer-Rückgewinnungszelle 4 wird das in der erschöpften Beizlösung noch vorhandene Peroxosulfat reduziert und die Hauptmenge des enthaltenen Kupfers kathodisch in bekannter Weise abgeschieden. Die dort austretende reduzierte und vorentkupferte Beizlösung b enthält erfindungsgemäß neben 150 bis 350 g/l Alkalisulfat und 100 bis 300 g/l Schwefelsäure noch 0,05 bis 5 g/l Kupfer als Kupfersulfat. Sie wird in den Katholythauptstrom c eingespeist, der zwischen den Kathodenräumen der Peroxodisulfat-Regenerations-Zelle 5 und der ersten Fest-Flüssig-Trennstufe 7 zirkuliert und strömt durch die Kathodenräume. Dort wird kathodisch Wasserstoff entwickelt und der größte Teil des enthaltenen Kupfers scheidet sich unter den dort einzuhaltenden erfindungsgemäßen Bedingungen in Form von Kupferpartikeln ab. Diese werden zusammen mit den Wasserstoffbläschen vom Katholythauptstrom d mitgeführt. Beim Durchlaufen der Gas-Flüssig-Trennstufe 6 wird zunächst der Wasserstoff f abgeschieden und nach oben abgeleitet. Der nur noch die Kupferpartikel mitführende Katholythauptstrom e durchströmt nunmehr die erste Fest-Flüssig-Trennstufe, in der nach bekannten Prinzipien die Hauptmenge der Kupferpartikel g abgetrennt und ausgekreist wird. Sie wird dem Zwischengefäß mit der erschöpften Beizlösung 2 zugeführt und darin unter Nutzung der restlichen Peroxosulfate aufgelöst. In der Kupfer-Rückgewinnungszelle 4 wird auch diese Kupfermenge in eine kommerziell verwertbare Form überführt, ohne dafür nochmals Elektroenergie einsetzen zu müssen. Die bei der Kupferabscheidung zusätzlich benötigte Elektroenergiemenge wird ja bei der Reduktion des Peroxosulfats weniger benötigt. Ein dem dosierten Volumenstrom der erschöpften Beizlösung entsprechender Teilstrom h des vorentkupferten Elektrolyten wird zur Abscheidung der restlichen Kupferpartikel über die zweite Fest-Flüssig-Trennstufe 8 geführt und die dort abgetrennten Kupferpartikel i dem Katholyt-

hauptstrom wieder zugeführt. Der so vollständig von den mitgeführten Kupferpartikeln befreite Katholytstrom j wird durch die Anodenräume der Peroxodisulfat-Regenerations-Zelle 9 geführt und mit Peroxodisulfat bis zur Ausgangskonzentration für den Beizprozeß angereichert. Der ebenfalls anodisch gebildete Sauerstoff k wird in der Gas-Flüssig-Trennstufe 10 abgetrennt und die fertig regenerierte Beizlösung wird über das Zwischengefäß 11 der Beizwanne 1 wieder zugeführt.

Für die technische Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind verschiedene Vorrichtungen möglich, die sich in der Art und Konstruktion der Peroxodisulfat-Regenerations-Zelle, der für die einzelnen Trennoperationen erforderlichen Apparaturen und der technischen Mittel zur Aufrechterhaltung der stationären Stoffströme unterscheiden können. Die bereits formulierte allgemeine Aufgabenstellung für die Vorrichtung soll nunmehr dahingehend präzisiert werden, daß insbesondere eine solche technische Lösung zu finden war, die für die Aufrechterhaltung der Stoffströme und für die verfahrensgemäßen Trennoperationen keine zusätzlichen Energien benötigt und die einen möglichst geringen apparativen Aufwand für die Trenn- und Förderprozesse erfordert.

Nachfolgend soll die diesen hohen Anforderungen Rechnung tragende erfinderische Lösung näher beschrieben werden: Die aus der nicht im Bild dargestellten Kupfer-Rückgewinnungs-Elektrolyse mit Platten- oder Partikelelektroden kommende vorentkupperte Beizlösung wird der in Fig. 2 dargestellten erfindungsgemäßen Kombination von Peroxodisulfat-Regenerations-Zelle und äußerer Trennvorrichtung zugeführt. Die Peroxodisulfat-Regenerations-Zelle besteht aus durch Ionenaustauschermembranen oder mikroporöse Diaphragmen 1 geteilten, monopolar oder bipolar geschalteten, Einzelzellen, deren anodische Halbzelle 3 in bekannter Weise mit glatten Platinelektroden auf Unterlagen bzw. Stromzuführungen aus Tantal oder Titan 2 sowie mit einem Kühlkanal 22 und Ein- bzw. Austritten für das Kühlwasser 21, 23 ausgestattet sind und in deren kathodischer Halbzelle 4 die in parallel durchströmte Kanäle untergliederten schmalen Kathodenräume 5 angeordnet sind, die vom Katholyten aufwärts durchströmt werden. Zur Erzielung eines ausreichend hohen Auftriebes für die Katholytförderung ist es unter den erfindungsgemäßen Verfahrensbedingungen erforderlich, einen Abstand zwischen Kathode und Ionenaustauschermembran bzw. Diaphragma von 2 bis 10 mm bei einer Höhe der schmalen Kathodenräume von 500 bis 2500 mm einzuhalten.

Bei Einhaltung dieser apparativen Erfordernisse ist die Erfindung keinesfalls auf eine bestimmte konstruktive Lösung für die Peroxodisulfat-Regenerationszelle festgelegt. Als besonders vorteilhaft, da mit sehr geringen Zellspannungen zu betreiben, hat sich jedoch die Verwendung einer bekannten bipolaren Zellenkonstruktion erwiesen, deren bipolare Einzelelemente aus einem flüssigkeitsdicht imprägnierten Graphit-Kathoden-Grundkörper bestehen, in den alle übrigen Baugruppen je einer kathodischen und anodischen Halbzelle integriert sind.

Erfindungsgemäß werden die Ein- und Austritte 6, 7 der eingesetzten kathodischen Halbzellen mit den Ein- und Austritten 8, 9 der äußeren Trennvorrichtung in der Weise verbunden, daß ein geschlossenes Umlaufsystem für den Katholythauptstrom ausgebildet wird. In die Verbindungsleitung 10 zwischen Trennvorrichtung und den kathodischen Halbzellen mündet die Zuführung 11

für die vorentkupperte Beizlösung.

Die äußere Trennvorrichtung besteht erfindungsgemäß aus einem Abscheidegefäß, in welches die Gas-Flüssig-Trennstufe, die beiden Fest-Flüssig-Trennstufen und die Rückführung bzw. Auskreisung der einzelnen Stoffströme in folgender Weise integriert sind.

Das Oberteil der Trennvorrichtung 13 ist als Gas-Flüssig-Trennstufe für die Abtrennung des Wasserstoffs ausgebildet. Hier münden die Eintritte 8 für das aus den Kathodenräumen kommende Katholyt-Wasserstoff-Partikel-Gemisch und der abgetrennte Wasserstoff wird über den Austritt 14 abgeführt.

Das Mittelteil der Trennvorrichtung ist in je eine abwärts bzw. aufwärts vom Katholyten durchströmte Zone 15, 16 unterteilt, wobei nur die abwärts durchströmte Zone mit der oberen Gas-Flüssig-Trennstufe in Verbindung steht. Vorzugsweise werden beide Zonen des Mittelteiles so ausgebildet, daß sich die durchströmten Querschnitte in Strömungsrichtung erweitern. Dies wird in einfacher Weise dadurch erreicht, daß die Trennwand zwischen beiden Zonen schräg angeordnet ist, wie auch in Fig. 2 dargestellt.

Das Unterteil der Trennvorrichtung 17 verbindet diese beiden Zonen unter Umlenkung der Strömungsrichtung. Es verläuft nach unten konisch und mündet in den Austritt 18 für die abgetrennten Kupferpartikel. Im Bereich des Überganges vom konischen Unterteil zur aufwärts durchströmten Zone des Mittelteiles ist der Austritt für den Katholythauptstrom 9 angeordnet.

Damit wird die Zone 16 des Mittelteiles nur noch vom Katholytstrom durchströmt, der über den Austritt 19 abgeleitet und den anodischen Halbzellen über den Eintritt 20 zugeführt wird.

Nach weiteren Merkmalen der Erfindung können in die äußere Trennvorrichtung zusätzliche Leiteinrichtungen zur Verbesserung der Trennwirkung eingebracht werden. Weiterhin kann der Anolytaustrittskasten ebenfalls in die äußere Trennvorrichtung integriert werden, wodurch der apparative Aufwand weiter verringert wird. Zur Regulierung des Wasserstoffüberdruckes in den kathodischen Halbzellen, insbesondere zur Einstellung des Flüssigkeitsspiegels in der Trennvorrichtung, ist es meist erforderlich, dafür bekannte technische Mittel, wie z. B. eine im Niveau verstellbare, vom gebildeten Wasserstoff zu überwindende Flüssigkeitssäule, vorzusehen. Erfindungsgemäß kann eine solche Apparatur vorteilhaft ebenfalls in die äußere Trennvorrichtung integriert werden, so daß sämtliche zur Steuerung der Stoffströme erforderlichen technischen Mittel in einer Vorrichtung konzentriert sind.

Die Funktion der erfindungsgemäßen Vorrichtung soll noch zusammenfassend anhand der Fig. 2 beschrieben werden. Die von der Kupferrückgewinnungszelle kommende vorentkupperte Beizlösung tritt bei 11 in den im Kreislauf geführten Katholyt-Hauptstrom ein und gelangt in die Kathodenräume 5 der kathodischen Halbzellen 4. Hier bildet sich kathodisch unter den erfindungsgemäß anzuwendenden Bedingungen bevorzugt Wasserstoff, der in Form von Bläschen vom umlaufenden Katholyten mitgeführt wird. Der dadurch bedingte Auftrieb reicht bei Einhaltung der erfindungsgemäßen konstruktiven Gestaltung der schmalen Kathodenräume aus, um die geforderten Strömungsgeschwindigkeiten von mindestens 0,1 m/s zu erreichen. Unter diesen elektrochemischen und hydrodynamischen Bedingungen scheidet sich der größte Teil des zugeführten Kupfers in Form von Pulver an der Kathode ab, welches mit dem Elektrolyten bei 7 über die Verbindungsleitung 12

ausgetragen wird.

Das Gas-Flüssigkeits-Feststoff-Gemisch tritt bei 8 in den oberen, als Gas-Flüssig-Trennstufe ausgebildeten Teil der äußeren Trennvorrichtung 13 ein und wird oberhalb des sich in der Vorrichtung einstellenden Flüssigkeitsspiegels von der Hauptmenge des Wasserstoffs befreit, der bei 14 austritt. In der abwärts durchströmten Zone 15 bildet sich eine beruhigte Strömung aus, die es mitgerissenen Gasbläschen auf Grund ihres Auftriebes ermöglicht, nach oben in die Gasabtrennzone zu gelangen. Dies wird unterstützt durch eine Querschnittserweiterung in Strömungsrichtung, wodurch sich die Strömungsgeschwindigkeit weiter verringert.

Die mit dem Katholythauptstrom mitgeführten Kupferpartikel, die je nach Größe eine Sedimentationsgeschwindigkeit im Katholyten zwischen 0,1 und 1 cm/s haben, werden im Abwärtsstrom beschleunigt und durch die Strömungsumlenkung im unteren Teil 17 durch Zusammenwirken von Schwer- und Zentrifugalkraft nach unten in den konischen Teil ausgetragen. Sie können kontinuierlich oder periodisch bei 18 ausgekreist werden. Besonders kleinere Partikel mit geringerer Sinkgeschwindigkeit werden aber weiter mit dem Katholythauptstrom mitgeführt. Dieser tritt am Ende der Umlenkzone bei 9 aus und gelangt über die Verbindungsleitung 10 erneut in die kathodischen Halbzellen 4. Die geringen mitgeführten Kupfermengen haben keinerlei negative Auswirkungen im Katholytkreislauf.

Die ständige Zuführung neuer Lösung bei 11 führt dazu, daß ein diesem zugeführten Volumenstrom entsprechender Katholytstrom in die aufwärts durchströmte Zone der äußeren Trennvorrichtung eintritt. Da erfindungsgemäß der Katholythauptstrom mindestens das 10fache des zugeführten Volumenstromes beträgt, wird die Geschwindigkeit gegenüber der abwärts durchströmten Zone deutlich verringert und mitgeführte kleinere Partikel sedimentieren entgegen der Strömungsrichtung in den unteren Teil, wo sie vom Elektrolythauptstrom erfaßt und mitgeführt werden. Durch die erfindungsgemäß vorteilhafte Erweiterung des durchströmten Querschnitts auch in dieser Zone wird dieser Sedimentationsprozeß unterstützt, so daß bei 19 ein völlig von Kupferpartikeln befreiter Teilstrom in die anodischen Halbzellen 3 der Regenerationszelle übertritt und die Anodenräume 22 von unten nach oben durchströmt.

An den Platinanoden erfolgt in bekannter Weise die Bildung von Peroxodisulfat, unterstützt durch potentialerhöhende Zusätze und die Kühlung des Anolyten 21—23. Die bei 9 austretende, mit anodisch gebildetem Sauerstoff vermischte, regenerierte Beizlösung wird im Anodenaustrittskasten 24 vom Sauerstoff getrennt und bei 25 abgeleitet, der Sauerstoff bei 26.

Es hat sich gezeigt, daß durch die erfindungsgemäße Verfahrensweise mit dieser bevorzugt zu verwendenden Vorrichtung eine optimale Regenerierung der vorentkuperten Beizlösungen bei völlig kontinuierlicher Betriebsweise und ohne zusätzliche Energien für die Umlaufförderung möglich ist. Bei günstiger Dimensionierung von Zelle und Trennvorrichtung im Hinblick auf eine möglichst große treibende Kraft für den Katholytumlauf und einen möglichst geringen Strömungswiderstand in der äußeren Trennvorrichtung sowie im gesamten Umlaufsystem sind umlaufende Volumenströme möglich, die das bis zu 100fache des zugeführten Volumenstromes betragen können. Unter diesen Bedingungen ergibt sich eine besonders günstige Prozeßführung. Der Verdünnungsgrad für die eingespeiste vorentkupert Lösung ist so groß, daß auch Kupferrestgehalte bis

5 g/l problemlos regeneriert werden können.

Da diese höheren Restgehalte nicht unbedingt die Verwendung der aufwendigeren Kupfer-Rückgewinnungs-Zellen mit Partikelkathoden erfordern, ist das ein weiterer Vorteil dieser erfindungsgemäßen Verfahrensweise.

Durch das folgende Beispiel sollen Verfahren und bevorzugte Vorrichtung gemäß vorliegender Erfindung näher erläutert werden. Es ist aber keinesfalls als Beschränkung der Erfindung zu verstehen.

Ausführungsbeispiel

Die aus der Beize kommende, in einer Rollkathodenzelle vorentkupert Beizlösung hatte eine Zusammensetzung von 200 g/l Schwefelsäure, 300 g/l Natriumsulfat und 0,5 g/l Kupfer als Kupfersulfat. Die verwendete Vorrichtung zur Regenerierung entsprach im Grundprinzip der in Fig. 1 dargestellten und in der Beschreibung ausführlich erläuterten Anordnung aus Peroxodisulfat-Regenerations-Zelle und äußerer Trennvorrichtung. Als Regenerations-Zelle wurde ein aus vier bipolaren Einzelzellen bestehender Filterpressenelektrolyseur eingesetzt, der mit 4×500 A betrieben wurde. Die bipolaren Einzelzellen wurden von Kathodengrundkörpern aus imprägniertem Graphit gebildet, die alle Bestandteile der kathodischen und anodischen Halbzellen enthielten. Kathodenseitig waren parallel durchströmte Kathodenkanäle eingearbeitet, anodenseitig waren Anoden in Form von Platinstreifen auf Stromzuführungen aus Tantal aufgebracht. Die Anolyträume wurden durch Dichtungsrahmen aus PVC begrenzt. Im Graphitgrundkörper war ein Kühlkanal eingearbeitet. Der Gesamtaufbau entsprach der im der DD-PS 99 548 genauer beschriebenen Bipolarzelle. Allerdings mit den für den vorliegenden Anwendungsfall wesentlichen Änderungen, daß auf den inneren Katholytumlauf zugunsten eines nach außen über die Trennvorrichtung geführten Umlaufes verzichtet wurde und die porösen Diaphragmen durch Kationentauschermembranen vom Typ Nafion® ersetzt wurden. Die Elektrodenräume waren 1500 mm hoch, der mittlere Abstand Anode-Ionenaustauschermembran betrug ca. 3 mm. Die kathodische Stromdichte lag bei 1400 A/m^2 , die anodische bei 6000 A/m^2 . Die Austritte der 4 Einzelzellen wurden getrennt in die äußere Trennvorrichtung geführt.

In der Fig. 3 ist die verwendete modifizierte Trennvorrichtung dargestellt. Die dort verwendeten Bezugszeichen entsprechen denen der bereits erläuterten Fig. 2. Der Anolytaustrittskasten wurde in diese Vorrichtung integriert. Zusätzlich enthalten sind eine Einrichtung zur Regulierung des Wasserstoffüberdruckes 27 sowie Leiteinrichtungen für die Kupferpartikel 28 und für den Katholythauptstrom 29.

Die vorentkupert Beizlösung wurde mit 25 l/h bei 11 zudosiert. Der durch die fördernde Wirkung der Gasblasen zwischen Regenerationszelle und Trennvorrichtung umlaufende Katholythauptstrom stellte sich auf etwa $1 \text{ m}^3/\text{h}$ ein betrug somit das etwa 40fache des zugeführten Volumenstromes.

Die gebildeten und abgetrennten Kupferpartikel (Kupferflitter) wurden im verlängerten, durch ein Absperrorgan geschlossenen, Abfaßstutzen 18 angesammelt und periodisch nach 8 bis 24 Betriebsstunden ausgekreist. Durch die Regulierung des Wasserstoffüberdruckes war es möglich, den Niveauunterschied zwischen dem Kathoden- und Anodenaustritt zu überwinden und trotzdem das Flüssigkeitsniveau in der Trenn-

vorrichtung unterhalb der Katholyteintritte 8 einzustellen. Dem bei 19 austretenden, vollständig von Kupferpartikeln befreiten Katholyteilstrom wurde vor Eintritt in die Anodenräume Natriumthiocyanat in einer Menge von 0,15 g/l zugesetzt.

Die bei 25 austretende, vollständig regenerierte, Beizlösung hatte einen Gehalt an Natriumperoxodisulfat von 215 g/l. Die mittlere Zellspannung wurde mit 4,5 V gemessen. Daraus ergibt sich für die Peroxodisulfatbildung ein spezifischer Gleichstromverbrauch von 1,67 kWh/kg.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Regenerierung schwefelsaurer, kupferhaltiger Peroxodisulfat-Beizlösungen durch:
 - a) kathodische Reduktion und Abscheidung der Hauptmenge des Kupfers in einer Kupfer-Rückgewinnungs-Zelle,
 - b) Kupferendabscheidung und Regeneration des Peroxodisulfats in den Kathoden- bzw. Anodenräumen einer geteilten Peroxodisulfat-Regenerations-Zelle,
 gekennzeichnet dadurch, daß
 - c) die vorentkupferte, aus der Kupfer-Rückgewinnungs-Zelle kommende, zu regenerierende Beizlösung neben 150 bis 350 g/l Alkalisulfat und 100 bis 300 g/l Schwefelsäure noch einen Kupfer-Restgehalt zwischen 0,05 und 5 g/l enthält,
 - d) diese Lösung in einen zwischen den Kathodenräumen der Peroxodisulfat-Regeneration-Zelle und einer ersten Fest-Flüssig-Trennstufe umlaufenden Katholythauptstrom nach Durchlaufen dieser Fest-Flüssig-Trennstufe eindosiert wird, wobei der Katholythauptstrom mindestens das 10fache des zugeführten Volumenstromes beträgt,
 - e) in den spaltförmigen, aufwärts vom Katholythauptstrom durchflossenen Kathodenräumen eine Strömungsgeschwindigkeit von 0,1 bis 2 m/s und eine Stromdichte von 500 bis 5000 A/m² eingestellt wird,
 - f) in der ersten Fest-Flüssig-Trennstufe die Hauptmenge der vom Katholythauptstrom mitgeführten Kupferpartikel nach bekannten Methoden abgetrennt wird,
 - g) ein dem zudosierten Volumenstrom entsprechender Katholyteilstrom dem Katholythauptstrom nach der ersten Fest Flüssig-Trennstufe entnommen wird und über eine zweite Fest-Flüssig-Trennstufe zur Abscheidung der restlichen Kupferpartikel in die Anodenräume der Peroxodisulfat-Regenerations-Zelle eingespeist wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Umlauf des Katholyt-Hauptstromes zwischen den Kathodenräumen der Peroxodisulfat-Regenerations-Zelle und der ersten Fest-Flüssig-Trennstufe allein durch die fördernde Wirkung des gebildeten Wasserstoffs bewirkt wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die kathodische Stromdichte vorzugsweise 1000 bis 2000 A/m² beträgt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß die in der ersten Fest-Flüssig-Trennstufe abgetrennten Kupferpartikel kontinuierlich oder periodisch ausgekreist werden und

in der erschöpften Beizlösung vor der Kupfer-Rückgewinnungszelle aufgelöst werden.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß die in der zweiten Fest-Flüssig-Trennstufe abgetrennten Kupferpartikel dem umlaufenden Katholythauptstrom wieder zugeführt werden.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß dem Zweigstrom des entkupferten Katholyten vor dem Eintritt in die Anodenräume der Persulfat-Regenerations-Zelle ein bekannter potentialerhöhender Zusatz, z. B. Natriumthiocyanat zudosiert wird.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß als Alkalisulfat Natriumsulfat verwendet wird.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß als Alkalisulfat ein Gemisch von Natriumsulfat mit bis zu 100 g/l Kaliumsulfat verwendet wird.

9. Vorrichtung zur Regenerierung schwefelsaurer, kupferhaltiger Peroxodisulfat-Beizlösungen, bestehend aus:

- a) einer Kupfer-Rückgewinnungs-Zelle mit Platten- oder Partikelkathoden,
- b) einer Peroxodisulfat-Regenerations-Zelle, bestehend aus:

- durch Ionenaustauschermembranen oder mikroporöse Diaphragmen (1) geteilten, monopolar oder bipolar geschalteten Einzelzellen,
- in bekannter Weise mit glatten Platinelektroden auf Tantal- oder Titan-Unterlagen (2) ausgerüsteten, gekühlten, anodischen Halbzellen (3),
- kathodischen Halbzellen (4) mit schmalen, in parallel durchströmte Kanäle untergliederten, aufwärts vom Katholyten durchströmten Kathodenräumen (5), gekennzeichnet dadurch, daß

c) die Ein- und Austritte (6, 7) der kathodischen Halbzellen mit den Ein- und Austritten (8, 9) einer äußeren Trennvorrichtung in der Weise verbunden sind, daß ein geschlossenes Umlaufsystem für den Katholythauptstrom entsteht und in der Verbindungsleitung (10) zwischen Trennvorrichtung und kathodischen Halbzellen die Zuführung (11) der vorentkupferten Beizlösung angeordnet ist,

d) die äußere Trennvorrichtung aus einem Abscheidegefäß besteht,

- dessen Oberteil, in das die Verbindungsleitungen (12) von den Austritten der kathodischen Halbzellen münden, als Gas-Flüssig-Trennstufe (13) ausgebildet und mit einem Austritt (14) für den Wasserstoff versehen ist,
- dessen Mittelteil in je eine abwärts bzw. aufwärts durchströmte Zone (15, 16) unterteilt ist, wobei nur die abwärts durchströmte Zone mit der oberen Gas-Flüssig-Trennstufe verbunden ist,
- dessen Unterteil (17) diese beiden Zonen, unter Umlenkung der Strömungsrichtung verbindet, nach unten konisch verläuft und in einen Austritt (18) für die abgeschiedenen Kupferpartikel mündet,
- im Bereich des Überganges vom koni-

schen Unterteil zur aufwärts durchströmten Zone des Mittelteiles der Austritt (9) für den Katholythauptstrom angeordnet ist,

— am oberen Ende der aufwärts durchströmten Zone der Austritt (19) für den Katholyteilstrom angeordnet ist, der über den Eintritt (20) in die anodischen Halbzellen mündet.

10. Vorrichtung nach Anspruch 9, gekennzeichnet dadurch, daß die schmalen Kathodenräume 500 bis 2500 mm hoch sind und der mittlere Abstand zwischen Ionenaustauschermembran bzw. Diaphragma und Kathode 2 bis 10 mm beträgt.

11. Vorrichtung nach den Ansprüchen 9 und 10, gekennzeichnet dadurch, daß bipolare Peroxodisulfat-Regenerations-Zellen eingesetzt werden, deren bipolare Einzelelemente aus einem flüssigkeitsdicht imprägnierten Graphit-Kathoden-Grundkörper bestehen, in den alle übrigen Baugruppen je einer kathodischen und anodischen Halbzelle integriert sind.

12. Vorrichtung nach den Ansprüchen 9 bis 11, gekennzeichnet dadurch, daß sich die durchströmten Querschnitte der im Mittelteil der äußeren Trennvorrichtung angeordneten, abwärts bzw. aufwärts durchströmten Zonen, in Strömungsrichtung erweitern.

13. Vorrichtung nach den Ansprüchen 9 bis 12, gekennzeichnet dadurch, daß der Anolytaustrittskasten mit der Gas-Flüssig-Trennstufe in die äußere Trennvorrichtung integriert ist.

14. Vorrichtung nach den Ansprüchen 9 bis 13, gekennzeichnet dadurch, daß an sich bekannte technische Mittel zur Regulierung des Wasserstoffüberdruckes in der kathodischen Halbzelle in die äußere Trennvorrichtung integriert sind.

15. Vorrichtung nach den Ansprüchen 9 bis 14, gekennzeichnet dadurch, daß die äußere Trennvorrichtung zusätzliche Leiteinrichtungen für die einzelnen Stoffströme enthält.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

45

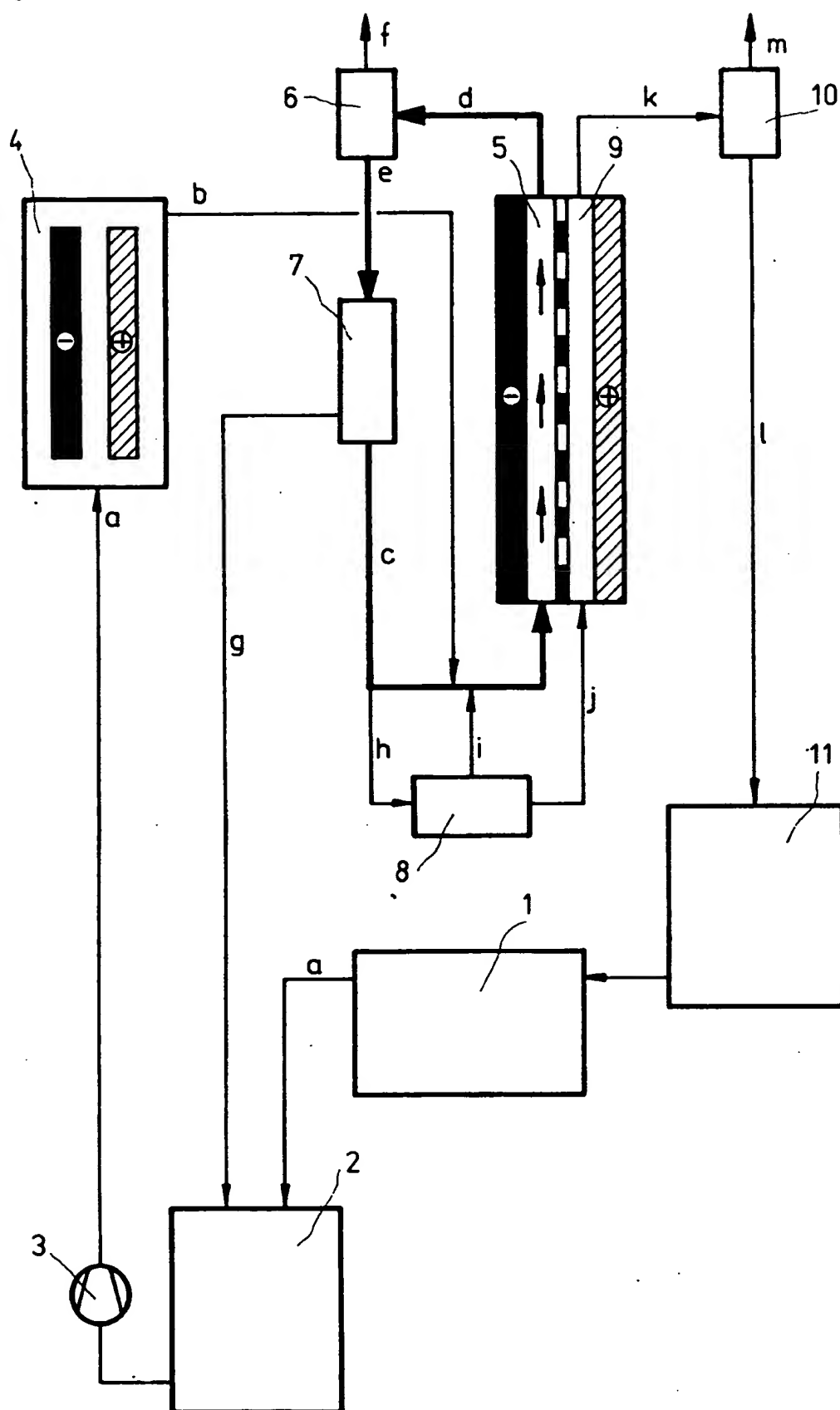
50

55

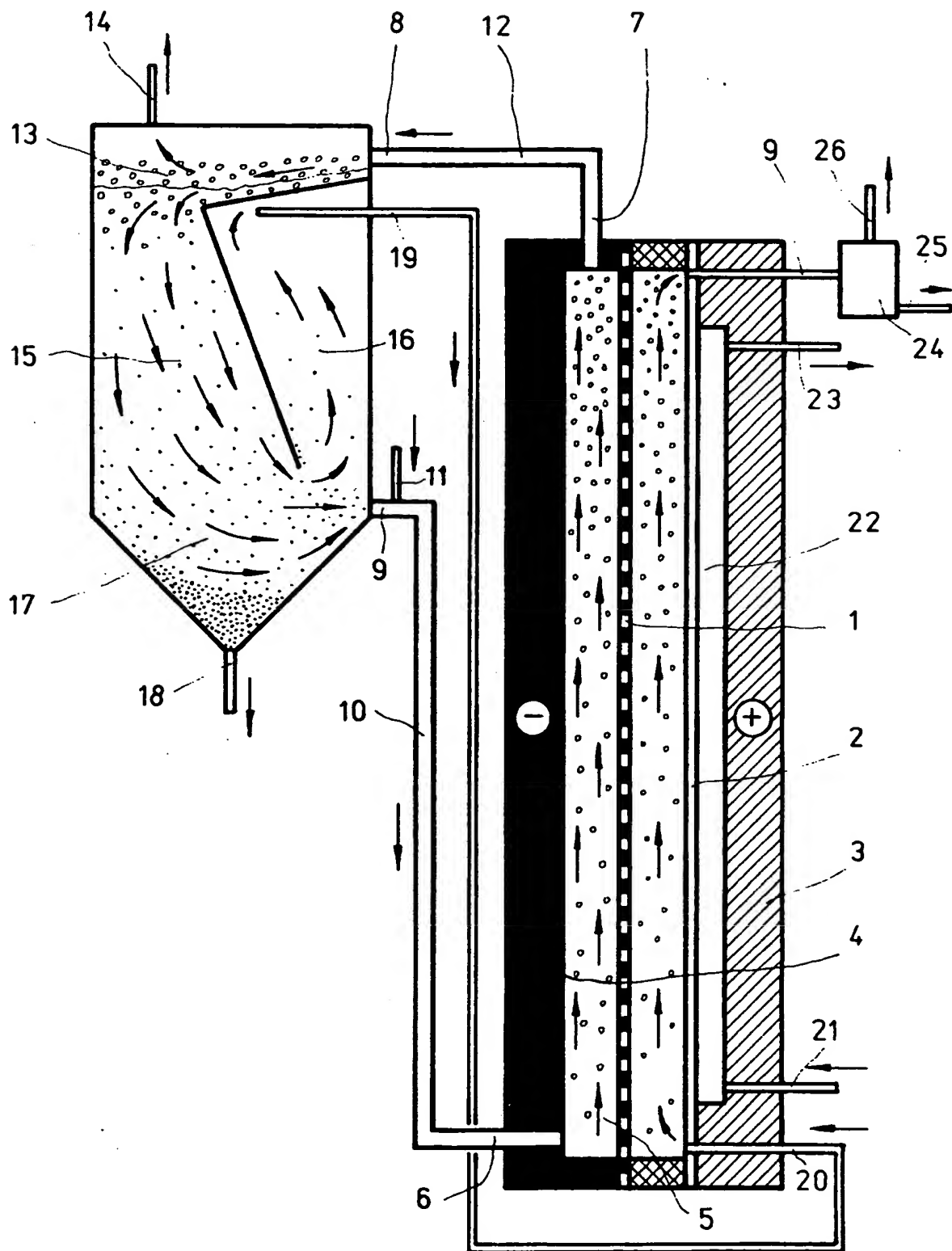
60

65

Figur Nr. 1



Figur Nr.2



Figur Nr.3

